

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
18 août 2005 (18.08.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/075716 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **C30B 29/12**
(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/050018

(22) Date de dépôt international :
13 janvier 2005 (13.01.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0400595 22 janvier 2004 (22.01.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **SAINT-
GOBAIN CRISTAUX ET DETECTEURS** [FR/FR]; 18,
avenue d'Alsace, F-92400 COURBEVOIE (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **GAUTIER,
Guillaume** [FR/FR]; 9, rue des Erables, F-91540 MEN-
NECY (FR). **DEROUINEAU, Philippe** [FR/FR]; 14, rue
Acacias, F-77167 POLIGNY (FR).

(74) Mandataire : **SAINT-GOBAIN RECHERCHE**; 39,
quai Lucien Lefranc, F-93300 AUBERVILLIERS (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: DOPED LITHIUM FLUORIDE MONOCHROMATOR FOR X-RAY ANALYSIS

(54) Titre : MONOCHROMATEUR LiF DOPE POUR ANALYSE DES RAYONS X

(57) Abstract: The invention concerns a crystalline lithium fluoride doped with at least 0.018 moles per kg of a bivalent positive ion M present in fluorinated state, in particular of the single crystal type. The ion may be Mg²⁺, Zn²⁺, Co²⁺. Said fluoride exhibits a strong reflectivity and the intense radiation capable of being derived therefrom can be efficiently received by a luminous and fast scintillator, in particular of the rare-earth halide type. The invention is particularly applicable as monochromator of an X-ray fluorescence for elementary analysis.

(57) Abrégé : L'invention concerne un Fluorure de Lithium cristallin dopé par au moins 0,018 moles par kg d'un ion positif bivalent M présent à l'état fluoré, en particulier du type monocristallin. L'ion peut être Mg²⁺, Zn²⁺, Co²⁺. Ce fluorure présente un fort pouvoir réflecteur et le rayonnement intense pouvant en être issu peut être efficacement reçu par un scintillateur lumineux et rapide, notamment du type halogénure de terre rare. Il présente une utilité notamment comme monochromateur d'un rayonnement de fluorescence X aux fins d'analyse élémentaire.

WO 2005/075716 A2

MONOCHROMATEUR LIF DOPE POUR ANALYSE DES RAYONS X

L'invention concerne un fluorure de lithium dopé par un ion positif bivalent,
5 un monocristal dudit fluorure et l'utilisation dudit monocristal en tant que monochromateur d'un rayonnement X, notamment dans les appareils d'analyse par fluorescence X, diffraction X, dans les microsondes électroniques et dans les microscopes à transmission. Toutes ces techniques d'analyse mettent en œuvre un cristal monochromateur. Ce cristal recueille le rayonnement X qu'on cherche à
10 analyser et sépare par diffraction selon la loi de Bragg les différentes composantes (ou longueurs d'onde) qu'il contient et les renvoie selon des angles spécifiques. Cette séparation conduit à un ensemble de raies de diffraction. Un détecteur placé sur le chemin de la raie à un angle adéquat prévu par la loi de Bragg convertit le rayonnement X en signal électrique.

15 Dans le cadre de la présente invention on appelle rayonnement X une onde électromagnétique d'énergie comprise entre 0,1 et 1000 keV, plus particulièrement entre 1 et 100 keV.

Dans les appareils d'analyse précités, le rayonnement X peut avoir différentes origines. A titre d'exemple, l'analyse élémentaire d'un échantillon par
20 fluorescence X est une méthode non-destructive basée sur la détection et l'analyse des rayons X émis par ledit échantillon puis recueillis par un cristal monochromateur diffractant lesdits rayons X selon la loi de Bragg.

Selon cette méthode, l'échantillon est irradié par un faisceau de rayons X de grande énergie (cas d'un spectromètre de fluorescence X) ou par un faisceau
25 d'électrons (cas d'une micro-sonde pouvant par exemple être incorporée dans un microscope électronique à balayage). Ce faisceau primaire excite l'échantillon, lequel émet alors un faisceau secondaire de rayons X, également dit de fluorescence X. Ce rayonnement secondaire de fluorescence X contient des longueurs d'ondes caractéristiques des éléments chimiques contenus dans
30 l'échantillon. Le cristal monochromateur sépare par diffraction les différentes composantes qu'il contient et les renvoie selon des angles spécifiques. Cette séparation conduit à un ensemble de raies de diffraction. Un détecteur placé sur le chemin de la raie à un angle adéquat (la loi de Bragg) convertit le rayonnement de fluorescence X en signal électrique. Des intensités spécifiques peuvent être

accumulées pour chaque raie de fluorescence X caractéristique d'un élément chimique contenu dans l'échantillon. On peut ainsi déterminer les concentrations chimiques de différents éléments par référence à un étalonnage préalable.

On attend d'un tel système d'analyse une forte sensibilité aux rayonnements X, ce qui se traduit dans le cas de la fluorescence X par une forte capacité à détecter avec la meilleure précision possible des quantités très faibles d'un élément. La sensibilité est d'autant meilleure que le rayonnement X atteignant le détecteur est intense. Dans le cas de la fluorescence X, cette intensité dépend bien entendu de l'échantillon lui-même, de l'élément chimique visé, de la raie de fluorescence choisie, mais également du monochromateur et du détecteur. En effet, le monochromateur peut être plus ou moins réflecteur vis-à-vis du rayonnement X.

Quelque soit le type d'analyse, on cherche des monochromateurs les plus réflecteurs possible pour perdre le moins possible d'intensité lors de l'étape de diffraction.

La qualité du détecteur est également importante, car il ne sert à rien d'utiliser un monochromateur très réflecteur et renvoyant un rayonnement très intense vers le détecteur si ce dernier est incapable de la mesurer. Le détecteur comprend généralement un scintillateur et un photorécepteur. Le scintillateur convertit en impulsions lumineuses l'énergie de rayon X perdue en s'ionisant. Les impulsions lumineuses sont reçues par un photorécepteur les convertissant en signal électrique. Le photorécepteur est habituellement un tube photomultiplicateur (appelé « PMT »), ou une photodiode ou autre. Le rayonnement X frappant le scintillateur est saturé au delà d'une certaine intensité (i.e. d'un certain nombre de coups reçus dans un laps de temps donné). En effet, après chaque détection de rayonnement X (c'est-à-dire chaque comptage d'une impulsion), le scintillateur présente un temps de relaxation (« decay time » en anglais) pendant lequel toute autre détection est impossible. Un scintillateur courant comme l'iodure de sodium dopé au thallium (NaI(Tl)), présente un temps de relaxation d'environ 230 ns. Celui-ci est évalué par calage d'une loi en somme (ou intégrale) d'exponentielles sur le signal du scintillateur en fonction du temps: on ne donne par convention et dans la suite du texte que le temps de relaxation relatif à la composante lumineuse majoritaire. Avec un tel scintillateur, le taux de comptage maximum est

d'environ 4 millions d'interactions par seconde. En pratique cette valeur est généralement à diviser par 2. Dans de nombreux cas, du fait du temps de relaxation important du scintillateur, un filtre doit atténuer l'intensité du rayonnement X.

5 Selon l'invention, on a découvert d'une part qu'un monocristal de LiF dopé par un ion positif bivalent, utilisé comme monochromateur présentait un fort pouvoir réflecteur et d'autre part que le fort rayonnement issu du monochromateur pouvait être efficacement reçu par un scintillateur lumineux et rapide, par exemple du type halogénure de terre rare.

10 Le fluorure de lithium utilisé dans le cadre de l'invention comprend au moins 0,014 et de préférence au moins 0,018 moles par kg d'un ion positif bivalent M présent à l'état fluoré. L'ion M est présent dans le fluorure de lithium LiF sous forme fluoré, c'est-à-dire MF_2 . Les teneurs en M sont données en moles de M (et non pas en moles de MF_2) par kilo total de fluorure dopé, c'est-à-dire par kilo de
15 fluorure contenant Li et M (et non pas de LiF pur). De préférence, le numéro atomique de M va de 10 à 35. De préférence, le rayon ionique de M bivalent va de 55 à 80 picomètres. L'ion M est tel que MF_2 existe. L'ion M peut notamment être Mg^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} . L'ion M peut également être un mélange d'au moins deux ions choisis parmi Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} . L'ion M est de préférence Mg^{2+} . Le tableau ci-
20 dessous donne quelques caractéristiques de ces ions.

	Mg^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}
Numéro atomique	12	27	30
Rayon Ionique (picomètres)	65	72	74

Le tableau suivant donne les équivalences entre des teneurs en M exprimées en moles par kg et des teneurs en Mg^{2+} , Co^{2+} ou Zn^{2+} exprimées en ppm
25 en poids.

M (mole / kg)	Mg ²⁺ (ppm en poids)	Co ²⁺ (ppm en poids)	Zn ²⁺ (ppm en poids)
0,018	438	1060	1177
0,020	486	1179	1308
0,023	559	1355	1504
0,025	608	1473	1635
0,045	1094	2652	2942
0,082	1993	4832	5361

Les concentrations en M peuvent être analysées par spectrométrie ICP (Spectrométrie d'émission optique à plasma, « Induction Coupled Plasma » en anglais) . De préférence, le fluorure contient au moins 0,02 mole et même au moins 0,023 mole et même au moins 0,025 mole de M par kg de fluorure.

Le fluorure comprend généralement au plus 0,082 mole et encore plus généralement au plus 0,045 mole de M par kg de fluorure.

Si le fluorure selon l'invention comprend trop de M (au dessus de 0,045 mole de M par kg), le monocristal peut devenir fragile et des cassures peuvent être observées.

Le LiF peut être fabriqué à l'état de monocristal à partir de poudres de LiF pur et de MF₂ pur (par exemple MgF₂, CoF₂, ZnF₂). Les poudres sont placées dans un creuset compatible avec son contenu, généralement un creuset en platine ou en graphite. L'ensemble est ensuite chauffé jusqu'à fusion des poudres, généralement entre 800 et 1000 °C, plus particulièrement au dessus du point de fusion du LiF, lequel est d'environ 870°C et l'on procède ensuite à la cristallisation congruente menant à un monocristal ou un ensemble de quelques gros monocristaux. La technique de cristallisation peut être la méthode de Czochralski, de Kyropoulos ou de Bridgman-Stockbarger. Cette dernière technique mène généralement à un polycristal contenant de gros monocristaux (volume des monocristaux de l'ordre de 1 à 10 cm³). Les méthodes de Czochralski et de Kyropoulos mènent à des monocristaux et font intervenir un germe. Le germe peut être en LiF pur ou en LiF dopé par M.

Le matériau obtenu par ces méthodes de croissance est ensuite exploité pour obtenir des monocristaux ayant généralement la forme de cube ou parallélépipèdes dont l'épaisseur va de 0,05 mm à 10 mm d'épaisseur et dont les deux surfaces parallèles principales (dont l'une est destinée à recevoir et réfléchir le rayonnement X) présentent une surface allant de 0,5 à 30 cm². La préparation de ces pièces monocristallines peut être faite à partir du matériau issu directement de la croissance, par exemple par clivage (essentiellement selon le plan cristallin (200)).

Dans le cas d'une utilisation dans un spectromètre séquentiel, on prépare généralement un parallélépipède d'épaisseur allant de 1 à 10 mm , dont la surface peut être obtenue par clivage ou plus généralement par érosion mécanique avec un abrasif ou par érosion mécanique et chimique.

Dans le cas d'une utilisation dans un spectromètre simultané, on prépare généralement des lames minces parallélépipédiques, généralement clivées, d'épaisseur allant de 0,05 à 1 mm auxquelles on impose une forme en général concave par application sur un support concave. Dans ce cas, le monochromateur a également une action focalisante. Ainsi, dans le cadre de l'invention, on prépare et utilise des monocristaux individuels (non aggloméré à un autre monocristal) dont le volume va de $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$ à 30 cm^3 et plus généralement de 0,01 à 20 cm³.

On a observé que l'intensité réfléchie par le monocristal LiF : M selon l'invention (notamment quand M est Mg) augmente très fortement lorsque la longueur d'onde de la raie réfléchie diminue, notamment pour les longueurs d'onde inférieures à 3 Å et même inférieures à 2 Å et même inférieures à 1,5 Å. L'invention concerne également un procédé d'analyse d'un élément à l'aide d'un appareil d'analyse comprenant un monochromateur constitué du fluorure selon l'invention ainsi qu'un scintillateur couplé audit monochromateur, ledit scintillateur étant calé sur une raie de longueur d'onde inférieure à 3 Å, voire inférieure à 2 Å, voire inférieure à 1,5 Å.

L'augmentation d'intensité réfléchie par le monocristal LiF :M selon l'invention est particulièrement spectaculaire avec l'augmentation de la teneur en M, en particulier aux courtes longueurs d'onde. Cette influence de la longueur d'onde est plus particulièrement observée pour un état de surface clivé. Pour un

état de surface préparé par érosion mécanique (par exemple par un abrasif comme le carbure de silicium, le carbure de bore, le diamant) ou même par érosion mécanique et chimique, on observe également une augmentation d'intensité réfléchie par le monocristal LiF :M selon l'invention (moins spectaculaire que dans le cas de la surface clivée) en particulier aux courtes longueurs d'onde.

Le gain en intensité (plan cristallographique (200)) est conservé après courbure des lames monocristallines planes, notamment dans le cas d'un état de surface clivé.

Sans que la demanderesse ne soit tenue par aucune considération théorique, les propriétés de réflectivité aux rayons X pourraient être imputées à des insertions ou substitutions de M (comme Mg^{2+}) dans le réseau cationique. L'invention concerne donc du LiF dopé avec au moins un ion bivalent M comme Mg^{2+} et de rayon ionique voisin de celui de Li^+ (60 picomètres), en particulier Mg^{2+} , Co^{2+} et Zn^{2+} . Ces ions offrent l'avantage d'un numéro atomique encore faible (donc offrant une plus faible absorption aux X) et ont sous la forme de fluorures (notamment MgF_2 , CoF_2 , ZnF_2) des propriétés physiques compatibles avec la fusion du LiF (fusion à 1200°C et 872°C respectivement, ébullition à 1400°C et 1500°C respectivement).

L'invention concerne également la combinaison du monocristal LiF :M selon l'invention comme monochromateur avec un détecteur comprenant un scintillateur rapide (temps de relaxation inférieur à 30 ns sur sa composante principale) et permettant des comptages d'au moins 10 millions de coups par seconde. On utilise également de préférence un scintillateur présentant une bonne résolution de son spectre en énergie. La résolution en énergie ($\Delta E/E$) est usuellement déterminée pour un détecteur donné à une énergie incidente donnée, comme la largeur à mi-hauteur du pic considéré sur un spectre en énergie obtenu à partir de ce détecteur, rapportée à l'énergie de la centroïde du pic (voir notamment : G.F. Knoll, « Radiation detection and measurement » John Wiley and Sons, Inc, 2nd édition, p 114). Cette combinaison selon l'invention augmente le nombre de photons de fluorescence X analysées. La statistique d'analyse est ainsi améliorée. Le résultat, pour l'appareil d'analyse, est une meilleure qualité d'analyse et une diminution du temps de mesure.

Comme scintillateur adapté, on peut utiliser un matériau polycristallin ou monocristallin comprenant un halogénure de terre rare. Ces cristaux présentent l'avantage d'avoir à la fois un temps de relaxation court (par exemple 28 ns pour $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Cl}_3$, chiffre obtenu par calage sur modèle exponentiel simple) et une

5 bonne résolution en énergie (3.9% sous Cs137). Comme halogénures de terre rare plus particulièrement concernés on peut notamment citer:

- ALn_2X_7 dans laquelle Ln représente une ou plusieurs terre rare(s), X représente un ou plusieurs atome(s) d'halogène choisi parmi Cl, Br ou I, A représentant un alcalin comme Rb et Cs,
- 10 - LaCl_3 pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de CeCl_3 ,
- LnBr_3 pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de CeBr_3 ,
- LaBr_3 pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de CeBr_3 ,
- GdBr_3 pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de CeBr_3 ,
- $\text{La}_x\text{Ln}_{(1-x)}\text{X}_3$ pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % de CeX_3 , x
- 15 pouvant aller de 0 à 1, Ln étant une terre rare différente de La, X étant un halogène comme précédemment dit,
- $\text{La}_x\text{Gd}_{(1-x)}\text{Br}_3$ pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de CeBr_3 , x pouvant aller de 0 à 1,
- $\text{La}_x\text{Lu}_{(1-x)}\text{Br}_3$ pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de
- 20 CeBr_3 , x pouvant aller de 0 à 1,
- $\text{Ln}'_x\text{Ln}''_{(1-x)}\text{X}'_{3(1-y)}\text{X}''_{3y}$ dans laquelle Ln' et Ln'' sont deux terres rares différentes du type Ln, X' et X'' étant deux halogènes différents du type X, notamment Cl et Br, x pouvant aller de 0 à 1, y pouvant aller de 0 à 1,
- RbGd_2Br_7 pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de
- 25 CeBr_3 ,
- RbLn_2Cl_7 pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de CeCl_3 ,
- RbLn_2Br_7 pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de CeBr_3 ,
- 30 - CsLn_2Cl_7 pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de CeCl_3 ,
- CsLn_2Br_7 pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de CeBr_3 ,

- K_2LaCl_5 pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de $CeCl_3$.
- K_2LaI_5 pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de CeI_3 .
- LuI_3 pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de CeI_3 .

5 Le terme « dopant » ou « dopé » se réfère à une terre rare minoritaire se substituant à une ou plusieurs terres rares majoritaires, les minoritaires et majoritaires étant compris sous le sigle Ln.

Comme halogénure de terre rare préférés, on peut citer :

$LaBr_3$ dopé par 5 à 15% en poids de $CeCl_3$,

10 $LaCl_3$ dopé par 5 à 15% en poids de $CeCl_3$.

L'invention n'est pas limitée à l'utilisation d'un cristal de $NaI(Tl)$, ou d'halogénure de lanthane comme détecteur. Des détecteurs donnant lieu à une bonne résolution en énergie (notamment sur une large plage énergétique) et/ou un bon temps de réponse (notamment inférieur à 100 ns) peuvent utilement être
15 employées en combinaison avec le cristal de LiF selon l'invention. De tels cristaux peuvent par exemple être YAP (Pérovskite d'Yttrium et d'Aluminium) notamment dopé Ce (), ou YAG (Grenat d'Yttrium et d'Aluminium) ou Ge (Germanium)

EXEMPLES

20 On a préparé des monocristaux de LiF purs ou dopés au Mg sous forme fluorée à partir d'un mélange homogène de poudres de LiF pur et de MgF_2 pur en différentes concentrations. Le mélange était placé dans un creuset en platine, puis fondu par chauffage à 950°C. On a ensuite procédé à une cristallisation qui à mené à un monocristal de 2300 cm³.

25 L'intensité du rayonnement X réfléchi a été mesurée sur des morceaux monocristallins clivés selon le plan (200), avec la raie K_α du Molybdène. L'intensité varie peu dans une gamme de concentration en Mg entre 0 et 400 ppm en poids. L'intensité des $LiF:Mg$ fortement dopés en magnésium est exprimée en pourcentage de l'intensité de l'échantillon à 300 ppm en poids de Mg. Le tableau 1
30 rassemble ces résultats. Dans ce tableau, le nom des échantillons contient la teneur en Mg.

Echantillon	Teneur en Mg (ppm en poids)	Teneur en Mg (mole par kg)	% d'intensité par rapport à LiF ₃₀₀
LiF pur	0	0	100 %
LiF ₃₀₀	300	0,0123	100 %
LiF ₅₀₁	501	0,0206	336 %
LiF ₆₆₄	664	0,0273	476 %
LiF ₇₆₅	765	0,0314	552 %
LiF ₁₀₆₃	1063	0,0437	589 %

Tableau 1

L'influence de la longueur d'onde sur l'intensité réfléchie a également été mesurée sur des échantillons à teneur différente en Mg. Le tableau 2 rassemble les résultats. Ces résultats sont exprimés en % de l'intensité réfléchie pour le LiF₃₀₀. L'intensité réfléchie augmente très fortement lorsque la longueur d'onde diminue pour les échantillons à plus forte teneur en Mg.

	$\lambda = 3,359 \text{ \AA}$	$\lambda = 2,750 \text{ \AA}$	$\lambda = 1,937 \text{ \AA}$	$\lambda = 1,542 \text{ \AA}$	$\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$
	Ca	Ti	Fe	Cu	Mo
LiF ₃₀₀	100%	100%	100%	100%	100%
LiF ₇₆₅	207%	252%	358%	410%	572%
LiF ₁₀₆₃	238%	285%	404%	441%	595%

Tableau 2

Le gain en intensité mesuré à l'état de surface clivé (plan cristallographique (200)) est conservé après courbure des lames planes. Par exemple, à la longueur d'onde du fer ($\lambda = 1,937 \text{ \AA}$), l'intensité réfléchie par le LiF₆₆₄ plan clivé est 2,8 fois plus élevée que celle du LiF₃₀₀ plan clivé. L'intensité réfléchie par les lames LiF₆₆₄ courbées sur un cylindre dont l'axe est parallèle à la direction des rayons X reste plus élevée que l'intensité réfléchie par les lames LiF₃₀₀ également courbées sur un même cylindre d'axe parallèle à la direction des rayons X. Le rapport d'intensité des lames courbées sur un cylindre d'axe parallèle au faisceau de rayons X est resté le même (2,8).

REVENDEICATIONS

1. Fluorure de Lithium monocristallin dopé par au moins 0,018 moles par kg d'un ion positif bivalent M présent à l'état fluoré.
- 5 2. Fluorure selon la revendication précédente caractérisé en ce que le rayon ionique de M bivalent va de 55 à 80 picomètres.
3. Fluorure selon la revendication précédente caractérisé en ce que M est présent à raison d'au moins 0,02 moles par kg.
4. Fluorure selon la revendication précédente caractérisé en ce que M est présent à raison d'au moins 0,023 moles par kg.
- 10 5. Fluorure selon la revendication précédente caractérisé en ce que M est présent à raison d'au moins 0,025 moles par kg.
6. Fluorure selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que M est présent à raison d'au plus 0,082 moles par kg.
7. Fluorure selon la revendication précédente caractérisé en ce que M est présent à raison d'au plus 0,045 moles par kg.
- 15 8. Fluorure selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que M est Mg^{2+} .
9. Fluorure selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que M est Co^{2+} .
- 20 10. Fluorure selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que M est Zn^{2+} .
11. Fluorure selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que M est un mélange d'au moins deux ions choisis parmi Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} .
12. Fluorure selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'un cube ou parallélépipède.
- 25 13. Fluorure selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que son volume va de $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$ à 30 cm^3 .
14. Fluorure selon la revendication précédente, caractérisé en ce que son volume va de 0,01 à 20 cm^3 .
- 30 15. Fluorure selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente une surface clivée.
16. Fluorure selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il présente une surface rodée puis traités en milieu acide ou polie.

- 17.Appareil d'analyse comprenant un monochromateur constitué d'un fluorure de l'une des revendications précédentes.
- 18.Appareil selon la revendication précédente caractérisé en ce qu'il comprend au moins un scintillateur comprenant un halogénure de terre rare.
- 5 19.Appareil selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'halogénure de terre rare est LaCl_3 dopé au CeCl_3 ou LaBr_3 dopé au CeBr_3 .
- 10 20.Procédé d'analyse d'un élément d'un échantillon à l'aide d'un appareil de l'une des revendications d'appareil précédentes, caractérisé en ce que le scintillateur est calé sur une raie de longueur d'onde inférieure à 3 Å.
- 21.Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le scintillateur est calé sur une raie de longueur d'onde inférieure à 2 Å.
- 15 22.Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le scintillateur est calé sur une raie de longueur d'onde inférieure à 1,5 Å.
- 23.Utilisation d'un fluorure de l'une des revendications de fluorure précédentes comme monochromateur.